УДК 539.192+546.172.6:665.642

***И.В. КРАВЧЕНКО***, канд. техн. наук;
***В.И. ДЫШЛОВОЙ***, канд. техн. наук; ***О.И. ЗАХАРОВА,*** канд. хим. наук;
***И.И. ЗАХАРОВ***, докт. хим. наук, СТИ ВНУ им. В. Даля, Северодонецк

# ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ДИОКСИДА АЗОТА В ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ

Розрахунковими квантово-хімічними методами дослідження показано, що термодинамічно заборонена реакція окиснення молекулярного нітрогену діоксидом нітрогену може перебігати за бімолекулярним механізмом взаємодії електронно-збудженого стану $NO_2(^2A")$ з $N_2$. Розрахована енергія активації реакції складає 95,2 кДж/моль. Тепловий ефект реакції $\Delta_r H$ оцінюється в межах від –65,7 до –71,5 кДж/моль. Такий механізм реакції окиснення характеризується наявністю в молекулі •O—N=O($^2$A") спин-активного атома кисню, який здатний активувати потрійний зв'язок N≡N.

The calculation by quantum-chemical method is rotined, that the thermodynamically forbidden reaction of oxidation of molecular nitrogen by nitrogen dioxide can run on the bimolecular mechanism of interaction of an electronic-exited state for $NO_2(^2A")$ with $N_2$. The calculated activation energy of reaction makes 95,2 kJ/mol. The heat effect of reaction ΔrH is estimated in limits from -65,7 to -71,5 кJ/mol. Such mechanism of the oxidation reaction is characterized by availability of spin-fissile atom of oxygen in the molecule •O—N=O($^2$A") , which is capable to activate triple bond N≡N.

Газообразная молекула $\bullet NO_2$ – радикалоподобная частица с локализацией неспаренного электрона на атоме азота. Она является исходным реагентом в производстве азотной кислоты и представляет интерес как окислитель для трудноокисляемых веществ в газовой фазе. Молекула $NO_2$ имеет меньшее значение энергии диссоциации (NO+O), чем разлагающийся с трудом молекулярный кислород. Кроме того, для практического применения диоксид азота предпочтительнее озона или пероксида водорода, так как является стабильным соединением с более высоким температурным интервалом разложения. В процессе передачи атомарного кислорода $NO_2$ выполняет функцию, подобную гомогенному катализатору, поскольку продукт его разложения NO даже при нормальных условиях быстро окисляется молекулярным кислородом до $NO_2$ и его можно снова возвратить в цикл окисления. Так, недавно установлено, что $NO_2$ является хорошим катализатором газофазного окисления метана [1]. Оксид азота •NO начинает заметно диссоциировать на атомы N и O только при температуре около 1700 K [2], поэтому использовать $NO_2$ как регенерируемый окислитель на практике возможно до этой температуры. Диоксид азота начинает разлагаться при 413 K по суммарной реакции:

$$2NO_2 \leftrightarrow 2NO+O_2 \qquad (1)$$

и полностью заканчивает при 893 K [3]. Там же указано, что выше этой температуры под атмосферным давлением $NO_2$ существовать уже не может.

На основании приведенных значений пределов термической устойчиво-



сти следовало бы сделать заключение о невозможности применения $NO_2$ в качестве окислителя в интервале температур 893 – 1700 K. Однако, известно изобретение [4], согласно которому успешно проводили каталитическое окисление молекулярного азота до оксидов азота азотной кислотой при температурах 758 – 1173 K.

Концентрированная азотная кислота разлагается уже при комнатной температуре по суммарной реакции [5]:

$$4HNO_3 \leftrightarrow 4NO_2+2H_2O+O_2 \qquad (2)$$

При интенсивном нагревании разложение $HNO_3$ проходит по суммарной реакции [5, 6]:

$$2HNO_3 \leftrightarrow N_2O_3+O_2+H_2O, \qquad (3)$$

которая на 100% завершается при 531 – 533 K. Экспериментальная энергия активации реакции (3) находится в пределах 134 – 155 кДж/моль [4]. Из реакций (2) и (3) видно, что $NO_2$ является продуктом разложения азотной кислоты при значительно более низких температурах, чем температуры синтеза, указанные в патенте [4].

Следовательно, $NO_2$ при температурах выше 893 K еще существует, но, по-видимому, с очень коротким временем жизни, которого, однако, вполне достаточно, чтобы взаимодействие в среде молекулярного азота при температурах 758 – 1173 K привело к 85%-му приросту оксидов азота. В этих условиях молекулярный кислород еще не диссоциирует на атомы. Лишь при T≥1500 K начинает (на ~0,1-0,2%) протекать реакция [2]:

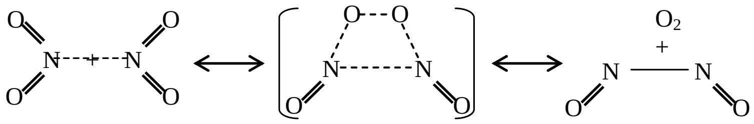
$$N_2+O_2 \leftrightarrow 2NO+182{,}52\ кДж \qquad (4)$$

Таким образом, согласно [4], молекулярный азот окисляется азотной кислотой или продуктами её распада, что позволило авторам сделать вывод о возможности отказа от использования аммиака в производстве азотной кислоты. Можно полагать, что такой метод фиксации азота, который осуществляется при температурах ниже, чем по реакции (4), предполагает участие в реакции окисления $N_2$ *возбужденного состояния* $N_2O$, так как эндотермическая реакция с участием основного состояния $NO_2(^2A_1)$ сопровождается уменьшением энтропии ( $\Delta S^0_{298}$ =–1,23 Дж/(моль·K)) и является термодинамически запрещенной [7].

$$NO_2+N_2 \leftrightarrow N_2O+NO+139{,}08\ кДж \qquad (5)$$

В настоящее время, пользуясь разработанным более 50 лет назад методом связывания азота через аммиак, сотни заводов всех континентов вырабатывают из воздуха более 20 млн. т связанного азота в год. Три четверти этого количества идет на производство азотных удобрений, но дефицит азота на посевных площадях земного шара составляет более 80 млн. т в год. Использование высоких температур и давлений, многостадийных процессов, сложного оборудования, дорогостоящих катализаторов и дефицитных материалов требует огромных капиталовложений. Поэтому во всем мире не прекращаются поиски новых, более эффективных и экономичных методов фиксации атмосферного азота, чему способствует и настоящая работа.

Хорошо известно, что реакция (1) при T≤413 К характеризуется наличием димера $(NO_2)_2$ с одной стороны реакции [2] и наличием димера $(NO)_2$ с другой стороны реакции [8]. Она интересна тем, что при повышении температуры химический процесс не только не ускоряется, а даже несколько замедляется. При объяснении этой аномалии скорости можно исходить из того, что переходное состояние реакции включает в себя обе димерные структуры:



Упрощенно можно сказать, что движущей силой такого механизма реакции является наличие неспаренного электрона на атомах азота в молекулах $\bullet NO_2$ и $\bullet NO$, что содействует формированию связи N–N в ходе всего процесса.

В случае высоких температур, когда молекулы $NO_2$ находятся в преддиссоционном состоянии (T≥893 K), можно предположить, что их электронное состояние будет соответствовать электронно-возбужденному состоянию. Ниже диссоционного предела, кроме основного ($^2A_1$) – состояния, молекула $NO_2$ имеет три дублетных возбужденных состояния с различной симметрией: $^2B_2$, $^2B_1$ и $^2A_2$ [9]. Однако детальные квантово-химические расчеты в работе [10] показали, что молекула $NO_2$ в третьем возбужденном состоянии имеет симметрию $C_s$ и должна характеризоваться электронным термом $^2A''$. В данной работе проведены детальные квантово-химические расчеты электронной структуры и термодинамических параметров молекулы $NO_2$ в различных электронных состояниях ($^2A_1$, $^2B_2$, $^2B_1$, $^2A''$) и основного состояния молекул $N_2$ ($^1\Sigma g$), $O_2$ ($^3\Sigma g$), результаты которых приведены в табл. 1. В квантово-химических расчетах использован неэмпирический метод молекулярных орбиталей (МО) в теории функционала плотности (DFT) с трехпараметрическим обменно-корреляционным функционалом B3LYP [11, 12]. Оптимизация геометрических параметров молекулярных структур проведена с использованием валентно-расщепленного базиса 6-311++G(3df), включающего две диффузные и четыре поляризационные орбитали для атомов кислорода и азота. Заряды атомов и атомные спиновые заселенности рассчитывались на основе анализа электронной плотности по Малликену.

Все расчеты проводились с использованием квантово-химического программного комплекса GAUSSIAN-92 [13].



Таблица 1

Данные квантово-химического DFT расчета электронной структуры и термодинамических параметров молекулы $NO_2$ в различных электронных состояниях ($^2A_1$, $^2B_2$, $^2B_1$, $^2A''$) и основного состояния молекул $N_2$($^1\Sigma g$), $O_2$($^3\Sigma g$)

| Молекулярная система (электронное состояние) | B3LYP/6-311++G(3df) расчет* | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Геометрические характеристики (Å, градусы) | Зарядовые ($q_e$) и спиновые ($q_s$) характеристики, дипольный момент (μ) | | Энергетические и термодинамические характеристики | | | |
| | | Зарядовые заселенности атомов ($q_e$) | Спиновые заселенности атомов ($q_s$) | Полная энергия ($E_{total}$) и энергия нулевых колебаний ($E_o$) | $\Delta_f H^o_{298}$ кДж/моль | $S^o_{298}$ Дж/моль·К | $C^o_{p,298}$ Дж/моль·К |
| $NO_2$ ($^2A_1$) | r(N-O)=1,190 (1,193) <ONO=134,5 (134,1) | $q_e$(N)=+0,63 $q_e$(O)=–0,315 μ=0,346 Дебай (0,316) | $q_s$(N)=0,530 $q_s$(O)=0,235 | $E_{total}$=–205,1553ат.ед. $E_o$=23,1 кДж/моль (22,05) | 26,6** (34,2) | 239,7 (240,17) | 36,8 (36,7) |
| $NO_2$ ($^2B_2$) | r(N-O)=1,254 <ONO=101,85 | $q_e$(N)=+0,37 $q_e$(O)=–0,185 μ=0,439 Дебай | $q_s$(N)=–0,050 $q_s$(O)=0,525 | $E_{total}$=–205,1033ат.ед. $E_o$=17,47 кДж/моль | 165,0*** (130,7)* | 244,0 | 40,16 |
| $NO_2$ ($^2B_1$) | r(N-O)=1,195 <ONO=179,90 | $q_e$(N)=+0,730 $q_e$(O)=–0,365 μ=0,001 Дебай | $q_s$(N)=0,60 $q_s$(O)=0,20 | $E_{total}$=–205,0958ат.ед. $E_o$=21,78 кДж/моль | 189,2 (188,6)* | 192,12 | 39,4 |
| $NO_2$ ($^2A''$) | r(N-O1)=1,5075 r(N-O2)=1,1562 <ONO=110,01 | $q_e$(N)=+0,30 $q_e$(O1)=–0,20 $q_e$(O2)=–0,10 | $q_s$(N)=–0,12 $q_s$(O1)=0,98 $q_s$(O2)=0,14 | $E_{total}$=–205,0750ат.ед. $E_o$=17,2 кДж/моль | 239,0 (229,9)* | 254,1 | 42,7 |
| $N_2$ ($^1\Sigma g$) | r(N-O)=1,090 (1,097) | $q_e$(N)=+0,00 | $q_s$(N)=0,00 | $E_{total}$=–109,5674ат.ед. $E_o$=14,63 кДж/моль | 0,0 (0,0) | 191,35 (191,50) | 29,10 (29,12) |
| $O_2$ ($^3\Sigma g$) | r(O-O)=1,203 (1,207) | $q_e$(O)=+0,00 | $q_s$(O)=1,00 | $E_{total}$=–150,3795ат.ед. $E_o$=9,84 кДж/моль | 0,0 (0,0) | 204,90 (205,04) | 29,28 (29,37) |

Пояснения к табл. 1:

*) В скобках приведены значения из экспериментальных данных [7]. Используя экспериментальные значения энергетического положения возбужденных состояний $^2B_2$(1 эВ), $^2B_1$(1,6 эВ), $^2A''$(2,03 эВ) относительно основного состояния $NO_2(^2A_1)$ [10], можно оценить их «экспериментальную» энтальпию образования $\Delta_f H^o_{298}$, например: $\Delta H^o_{298}$ $(^2B_2)$=34,2+96,5=130,7 кДж/моль.

**) Теплота образования основного состояния $NO_2(^2A_1)$ рассчитана относительно уровня $O_2(^3\Sigma g)+½N_2(^1\Sigma g)$.

***) Теплоты образования возбужденных состояний $NO_2$ рассчитаны относительно основного состояния $NO_2$ $(^2A_1)$ с учетом энергии нулевых колебаний $E_o$. Например, $\Delta H(^2A_1)–\Delta H(^2B_2)=E_{total}(^2A_1)+E_o(^2A_1)–E_{total}(^2B_2)–E_o(^2B_2)=\Delta E_{total}–\Delta E_o$=136,43–5,63=130,8 кДж/моль, тогда $\Delta_f H^o_{298}$ для возбужденного состояния $NO_2(^2B_2)$ будет равна: $\Delta_f H^o_{298}$ $(^2A_1)$+130,8=34,2+130,8=165,0 кДж/моль.

Используемые соотношения энергетических единиц: 1 ат. ед.=627,544 ккал; 1 ккал =4,184 кДж; 1 эВ =96,5 кДж/моль.

Результаты расчета молекулы диоксида азота показывают (см. табл. 1), что возбужденное состояние $NO_2$ $(^2A'')$ характеризуется локализацией неспаренного электрона на атоме кислорода •O—N=O в отличие от основного состояния $^2A_1$ и возбужденного $^2B_1$, в которых неспаренный электрон локализован преимущественно на атоме азота $•NO_2$. Вследствие чего, формирование активированного комплекса реакции бимолекулярного взаимодействия •O—N=O с $N_2$ может происходить по механизму с участием кислорода, как активного центра в $NO_2$ $(^2A'')$. Именно при таком механизме реакции диоксид азота будет являться эффективным переносчиком кислорода на окисляемое вещество. Рассчитанные в данной работе термодинамические характеристики возбужденного состояния $^2A''$ молекулы $NO_2$ ( $\Delta H^0_{298}$=239,0 кДж/моль, $S^0_{298}$=254,1 Дж/(моль·К)) приводят к выводу, что реакция

$$NO_2(^2A'')+N_2 \leftrightarrow N_2O+NO–65,7 \text{ кДж} \qquad (6)$$

является термодинамически разрешенной и может протекать самопроизвольно ( $\Delta G^0_{298}$=–61,2 кДж/моль). В термодинамическом расчете этой реакции для $N_2$, $N_2O$ и NO использованы экспериментальные значения $\Delta H^0_{298}$ и $S^0_{298}$ [7]. Для детального исследования механизма реакции (6) нами проведены расчеты по установлению структуры переходного состояния. Результаты расчета методом DFT геометрической и электронной и структуры активированного комплекса реакции (6) представлены на рис. 1 и в табл. 2.

Электронная структура переходного состояния бимолекулярной реакции взаимодействия диоксида азота с $N_2$, прежде всего, характеризуется локализацией неспаренного электрона на образующемся фрагменте O—N—N ($q_s$=0,7e). Это подтверждает наши представления о возможности активации молекулярного азота через спин-активный атом кислорода в •O—N=O $(^2A'')$.



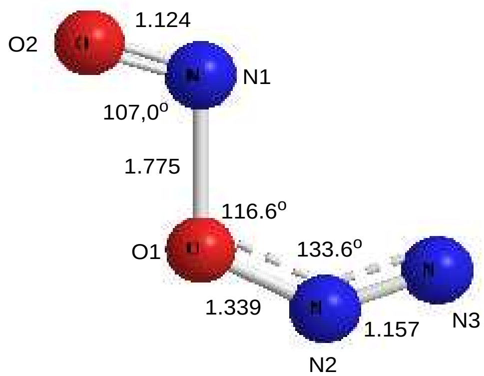



Рис. 1. Рассчитанная структура переходного состояния реакции: $NO_2(^2A'')+N_2 \leftrightarrow NO+N_2O$ (длины связей указаны в ангстремах, углы – в градусах)

Таблица 2

Данные квантово-химического DFT расчета электронной структуры молекул $NO_2(^2A'')$, $N_2(^1\Sigma g)$, $NO(^2\Pi)$, $N_2O(^1\Sigma g)$ и переходного состояния (ПС) реакции: $NO_2(^2A'')+N_2 \rightarrow NO+N_2O$

| Молекулярная система (электронное состояние) | B3LYP/6-311++G(3df) расчет | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Геометрические характеристики* (Å, градусы) | Электронные характеристики | | Энергетические характеристики |
| | | Зарядовые заселенности атомов ($q_e$) | Спиновые заселенности атомов ($q_s$) | |
| $NO_2$ $(^2A'')$<br>+ | r(N-O1)=1,5075<br>r(N-O2)=1,1562<br><ONO=110,01 | $q_e$(N)=+0,30<br>$q_e$(O1)=–0,20<br>$q_e$(O2)=–0,10 | $q_s$(N)=–0,12<br>$q_s$(O1)=0,98<br>$q_s$(O2)=0,14 | $E_{total}$=–205,0751ат.ед.<br>$E_o$=17,2 кДж/моль |
| $N_2$ $(^1\Sigma g)$<br>↓ | r(N-N)=1,090<br>(1,097) | $q_e$(N)=+0,00 | $q_s$(N)=0,00 | $E_{total}$=–109,5674ат.ед.<br>$E_o$=14,63 кДж/моль |
| Переходный комплекс ON–O–NN$(^2A')$<br>(Рис. 1)<br>↓ | r(N1-O1)=1,776<br>r(N1-O2)=1,124<br>r(O1-N2)=1,339<br>r(N2-N3)=1,157 | $q_e$(O1)=–0,30<br>$q_e$(N1)=+0,31<br>$q_e$(O2)=–0,03<br>$q_e$(N2)=+0,27<br>$q_e$(N3)=–0,25 | $q_s$(O1)=–0,06<br>$q_s$(N1)=0,20<br>$q_s$(O2)=0,10<br>$q_s$(N2)=0,19<br>$q_s$(N3)=0,57 | $E_{total}$=–314,6062ат.ед.<br>E активации реакции $NO_2(^2A'')+N_2 \rightarrow$ $\rightarrow NO+N_2O$<br>$E_a$=95,2 кДж/моль |
| NO $(^2\Pi)$<br>+ | r(N-O)=1,145(1,151) | $q_e$(N)=+0,09<br>$q_e$(O)=–0,09 | $q_s$(N)=0,72<br>$q_s$(O)=0,28 | $E_{total}$=–129,9399ат.ед.<br>$E_o$=11,8 кДж/моль |
| $N_2O(^1\Sigma g)$ | r(N1-N2)=1,121<br>(1,128)<br>r(N2-O)=1,183<br>(1,184) | $q_e$(N1)=–0,25<br>$q_e$(N2)=+0,71<br>$q_e$(O)=–0,46 | $q_s$(N1)=0,0<br>$q_s$(N2)=0,0<br>$q_s$(O)=0,0 | $E_{total}$=–184,7334ат.ед.<br>$E_o$=29,4 кДж/моль<br>Теплота реакции $NO_2(^2A'')+N_2 \rightarrow$ $\rightarrow NO+N_2O$<br>$\Delta_r H$=–71,5 кДж/моль |

*) В скобках приведены экспериментальные значения равновесной геометрии

Рассчитанная энергия активации реакции составляет 95,2 кДж/моль. Рассчитанная структура переходного состояния реакции (6) представлена на рис. 2. Тепловой эффект реакции $\Delta H^0_{298}$ оценивается в пределах от –65,7 до -71,5 кДж/моль (см. табл. 2).

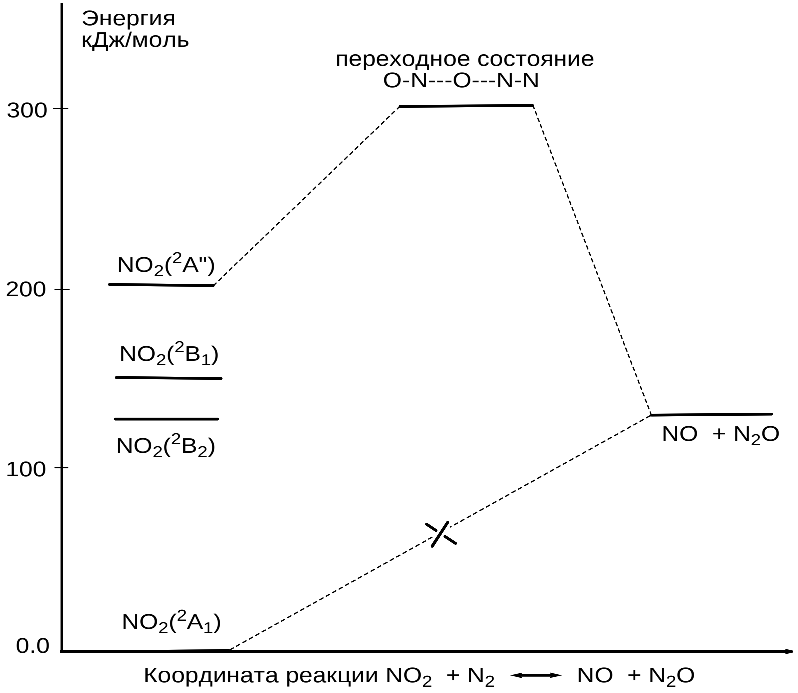



Рис. 2. Рассчитанная энергетическая диаграмма электронных состояний $NO_2$ относительно основного состояния $^2A_1$ и энергетический профиль реакции окисления $N_2$ с участием возбужденного состояния $NO_2(^2A'')$

Сопоставляя изложенные результаты расчетов с экспериментом [4], согласно которому успешно проведено каталитическое окисление молекулярного азота до оксидов азота, можно определенно заключить, что механизм реакции окисления должен характеризоваться участием в нем электронно-возбужденных или «горячих» состояний продуктов распада азотной кислоты. Заметим, что участие катализатора в этом процессе не может сдвинуть химическое равновесие или снять термодинамический запрет.

Таким образом, квантово-химическими методами исследования установлено, что термодинамически запрещенная реакция окисления молекулярного азота диоксидом азота может проходить по бимолекулярному механизму взаимодействия электронно-возбужденного состояния $NO_2(^2A'')$ с $N_2$. Такой механизм окисления характеризуется наличием в молекуле •O—N=O спин-активного атома кислорода, который способен активировать тройную связь N≡N.



**Список литературы:** **1.** *Zhen Yan, Chao-Xian Xiao, Yuan Kou.* NOx–catalyzed gas-phase activation of methane: in situ IR and mechanistic studies //Catalysis Lett. 2003. V.85. №3-4, p.135-138. **2.** *Атрощенко В.И., Алексеев А.М., Засорин А.П. и др.* Технология связанного азота. – К.: Вища школа, 1985. – 327с. **3.** *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. – М.: Химия, 1965. – 519с. **4.** *Иванов Ю.А., Караваев М.М.* Способ получения оксидов азота. Пат. РФ 2156730 С1 МПК С01 В21/30, заявл. 27.01.2000. **5.** Справочник азотчика. – М.: Химия, 1987. – 464с. **6.** *Атрощенко В.И., Каргин С.И.* Производство азотной кислоты. – М.: ГОСНТИХИМЛИТ, 1962. – 524с. **7.** Краткий справочник физико-химических величин. /Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. - Л.: Химия, 1967. - 184 с. **8.** *Захаров И.И., Ануфриенко В.Ф., Захарова О.И., Яшник С.А., Исмагилов З.Р.* Неэмпирический расчет структуры димера оксида азота и его анион-радикала. //Журн. структ. химии. 2005. т. 46. № 2. с.221-227. **9.** *Ionov S.I., Davis H.F., Mikhaylichenko K., Valachovic L., Beaudet R.A., Witting C.* The density of reactive levels in $NO_2$ unimolecular decomposition. //J. Chem. Phys. 1994. V.101. №6. p. 4809-4818. **10.** *Crawford T.D., Stanton J.F., Schafer H.F.* The $^2A_2$ excited state of $NO_2$: Evidence for a $C_s$ equilibrium structure and a failure of some spin-restricted reference wavefunctions //J. Chem. Phys. 1997. V. 107. №7. p. 2525-2528. **11**. *Becke A.D.* Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior //Phys. Rev. 1988. V. A38. p. 3098 – 3100. **12.** *Lee C., Yang W., Parr R.G.* Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a function of the electron density //Phys. Rev. 1988. V. B37. p. 785-789. **13.** *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Gill P.M.W. and other.* Gaussian 92/DFT, Revision G.2, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1993.

*Поступила в редколлегию 20.04.06*